

オキソ酸塩に担持した Rh 触媒の局所構造解析 Local structure analysis of Rh catalysts supported on oxoacid salts

池上啓太*, 日隈聡士, 町田正人

熊本大学大学院自然科学研究科、〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1

1 はじめに

自動車触媒用の貴金属の需要は、2000 年以降急激に増加している。そのため、貴金属使用量削減を目指した触媒開発が求められている。貴金属触媒微粒子は、高温で粒成長を起し比表面積が激減するために劣化する。この熱劣化を防ぎ、調製時の高分散状態を保持できれば貴金属使用量を削減できる。これに対してわれわれは、貴金属触媒微粒子の高分散化を実現する新規担体物質として耐熱性オキソ酸塩が有望であることを見出した[1]。本研究では、各種オキソ酸塩（リン酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩）と Rh との間の相互作用に寄与する局所構造を解析し、リン酸塩上の Rh が高活性を示す要因を解明した。

2 実験

種々の担体(AlPO_4 , ZrP_2O_7 , LaBO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, SiO_2 , $\text{La-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 and MgO)に $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ を含浸し、空气中 600 °C, 3 h の加熱により担持 Rh 触媒を得た。Rh 吸収端の XAFS は、NW10A にて透過法で測定した。検出器ガスは入射側 Ar 100%, 出射側 Kr 100% を用いた。

3 結果および考察

Fig. 1 にオキソ酸塩担体上に担持した Rh 触媒の K 吸収端 EXAFS を示す。酸化物担体を用いた場合、 Rh-O-M (M: 金属) に帰属されるピークが認められ、Rh 酸化物は酸素を介した結合によって担体上に固定化されている。これに対して、リン酸、ケイ酸塩、硫酸塩では、それぞれ Rh-O-P , Rh-O-Si , Rh-O-S に帰属される結合を形成しており、オキソ酸ユニットを介した Rh との相互作用を示唆している。また、ホウ酸塩(LaBO_3)では第 2 配位圏に Rh-O-La に帰属できるピークを示さず、ホウ酸ユニットを介した結合 (Rh-O-B) の可能性がある。

Rh-O-M に代わって Rh とオキソ酸ユニットとの結合が形成する原因として、金属オキソ酸塩の化学結合様式があげられる。DFT 計算によると、例えば、リン酸塩 AlPO_4 (tridymite 相) の場合、結晶構造は共有結合した PO_4 四面体と Al^{3+} とから構成されるが、 Al^{3+} と PO_4 との間はイオン結合的である。このように共有結合とイオン結合が共有するオキソ酸塩の構造的特徴が、Rh との相互作用に反映されると推定される。

種々の担体の $\text{O}1s$ XPS を測定したところ、オキソ酸塩の $\text{O}1s$ の束縛エネルギー (B.E.) は表面酸素が SiO_2 と同様に共有結合性の強い状態であることを示した。酸化状態にある担持 Rh 触媒の H_2 TPR 測定より RhO_x の還元温度 (T_R) を測定した。 T_R は表面酸素がイオン結合性を示す担体ほど上昇する傾向を示した。これは担体との相互作用による RhO_x の安定化効果を示唆している。これに対して担体表面酸素が共有結合性になるほど RhO_x は易還元性になった。担持 Rh 触媒を用いた $\text{NO-CO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$ 反応の結果をもとに、NO 転化率が 50% に達する温度 T_{50} と RhO_x の還元性との関係を調べた。 RhO_x が易還元性であるほど低温で触媒反応が開始する傾向が確認され、 $\text{NO-CO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$ 反応における担持 Rh 触媒の活性種が金属 Rh であることに一致する。

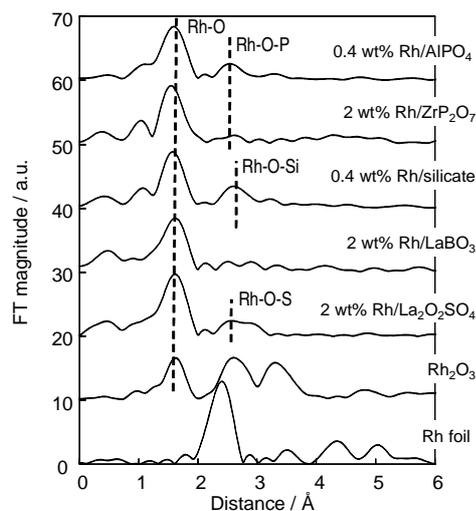


Fig. 1 Fourier transformed Rh K-edge EXAFS for Rh loaded on different oxoacid salts.

4 まとめ

本研究では、 AlPO_4 担持 Rh 触媒の高い熱安定性と高活性に寄与する因子を局所構造の観点から明らかにした。リン酸塩をはじめとするオキソ酸塩担体上の Rh 触媒が低温触媒活性を示す理由は、Rh-担体間の相互作用が RhO_x の易還元性を損なわないためと考えられる。

5 参考文献

[1] M. Machida et al., Chem. Mater., **21** (2009) 1796.

* ikeue@kumamoto-u.ac.jp